

特開平8-103656

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/50	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B	
			1 0 4 A	
	審査請求	未請求	請求項の数7	書面 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-278209	(71) 出願人	000228198 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月6日	(72) 発明者	伊藤 賢 千葉県市川市南大野2番4号 B507
		(72) 発明者	小崎 幸雄 千葉県市川市新田3丁目6番14号 エクセル2番館303号
		(74) 代理人	弁理士 佐伯 憲生

(54) 【発明の名称】 排気ガスの浄化用触媒及びその方法

(57) 【要約】

【目的】 炭化水素を含む還元性成分と該還元性成分全てを完全酸化するに要する化学量論量より過剰の酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスの浄化方法にして、COおよびHCの高い転化率と N_2O を副生しない NO_x の良好な浄化率を兼ね備えた排気ガスの浄化用連結触媒及びそれを用いた浄化方法を提供すること。

【構成】 排気ガスの流れの中に少なくとも前後2つの触媒帯域を設け、上流側の第一の帯域でHC酸化触媒と排気ガスを接触させ排気ガス中のHC濃度を低減させ、次いでその下流側の第二の帯域で NO_x 分解触媒と排気ガスを接触させるための連結触媒及びその浄化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素を含む還元性成分と該還元性成分全てを完全酸化するに要する化学量論量より過剰の酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスの浄化用連結触媒であって、該排気ガスの流れの中の第一の帯域に炭化水素の完全酸化活性の高い炭化水素酸化触媒を配置し、次いでその下流側の第二の帯域に窒素酸化物を酸素と酸素とに分解させる NO_x 分解触媒を配置してなることを特徴とする前記の排気ガス浄化用連結触媒。

【請求項2】 第一および第二の帯域の触媒が、それぞれ耐火性の多孔質担体に、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種を担持してなる触媒であることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用連結触媒。

【請求項3】 第一の帯域の触媒が、耐火性の多孔質金属酸化物担体に、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種と金とを担持してなる触媒であることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用連結触媒。

【請求項4】 第二の帯域の触媒が、耐火性の多孔質金属酸化物担体に白金を担持してなる触媒であることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用連結触媒。

【請求項5】 炭化水素を含む還元性成分と該還元性成分全てを完全酸化するに要する化学量論量より過剰の酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスの浄化方法であって、該排気ガスを、その流れの中の第一の帯域で炭化水素の完全酸化活性の高い炭化水素酸化触媒と接触させ、次いでその下流側の第二の帯域で窒素酸化物を酸素と酸素とに分解させる NO_x 分解触媒と接触させることを特徴とする排気ガスの浄化方法。

【請求項6】 下流側の第二の帯域の触媒の入り口における排気ガス中の炭化水素濃度が第一の帯域の触媒の入り口におけるそれより低いことを特徴とする請求項5に記載の浄化方法。

【請求項7】 第一および第二の帯域の触媒が、請求項2、3又は4に記載の排気ガス浄化用触媒であることを特徴とする請求項5又は6に記載の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リーンバーンエンジン、2-ストロークエンジン、ディーゼルエンジン等の希薄空燃比で運転される内燃機関や、ボイラー、ガスタービン等から排出される、過剰酸素が共存する窒素酸化物を含む排気ガスの触媒を用いる浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 希薄燃焼方式の内燃機関、例えば、ガソリンリーンバーンエンジンやディーゼルエンジン等は、近年地球温暖化防止の観点からそのメリットが認識されながらも、過剰酸素の共存する排気ガス中の窒素酸化物

(NO_x)の除去が従来の技術では不十分な為、その広範な普及に制約が加えられている。従来、公害防止の分野で、 NO_x としては主に酸性雨や光化学スモッグの原因とされる一酸化窒素(NO)と二酸化窒素(NO_2)が問題にされ、亜酸化窒素(N_2O)は無害とされてきた。しかし、最近 N_2O は地球温暖化とオゾン層破壊の原因となる可能性が指摘され、将来その排出の抑制が必要となる。

【0003】 NO_x 含有排気ガスの浄化方法として現在までに実用化されている主なものは、(1)空燃比が化学量論量付近になるように内燃機関を運転し、その排気ガス中の一酸化炭素(CO)および炭化水素(HC)の酸化と NO_x の還元とを同時に行う三元触媒法、(2)排気ガス中の NO_x を還元するに要する化学量論量付近のアンモニアを排気ガスに添加して $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系触媒等で還元する選択還元法、の二種である。また、従来から NO_x を直接接触分解する触媒が知られ、例えば、①Cuイオン交換ZSM-5(特開昭60-125250号)、②CuあるいはCo含有ペロブスカイト触媒(寺岡ら、Chem. Lett., 1990, 1, 島田ら、Chem. Lett., 1988, 1797)および③Pd/MgO触媒(尾形ら、Appl. Catal., Vol. 65, L11(1990))等が開示されている。

【0004】 他方、過剰酸素含有排気ガスの浄化に対し、近年、排気ガス中の残存HCを還元剤として用いる NO_x の選択還元のための各種の触媒が報告された。

(1) Cu、Co等の遷移金属でイオン交換した、ゼオライト触媒やメタロシリケート触媒、アルミノフォスフェート触媒を用いる方法(米国特許第4297328号、特開昭63-100919号、特開平3-127628号、特開平3-229620号、特開平1-112488号)、あるいは(2) Pd、Pt、Rh等の貴金属をゼオライト、アルミナ、シリカ、チタニア等の多孔質の金属酸化物担体に担持した触媒を用いる方法(特開平3-221143号、特開平3-221144号)等が報告された。

【0005】 このような単一の触媒系の欠点を補いより効率の高い排気ガス浄化方法を与えるものとして、種々の多段階組み合わせ触媒系も提案された。例えば、(1)排気ガス流の上流側Cuイオン交換ゼオライト触媒(NO_x 還元触媒) + 下流側Pt/アルミナ触媒(HC、CO酸化触媒)(特開平1-139145号、特開平4-367713号)、(2)上流側Au/Fe₂O₃(CO酸化触媒) + 下流側Cu/結晶性シリケート(NO_x 還元触媒)(特開平4-341346号)、(3)上流側PdまたはRh/アルミナ(CO酸化触媒) + 下流側Pt/アルミナ(NO_x 還元触媒)(特開平5-7737号)、(4)上流側Ni、またはRu/アルミナ(HC改質触媒) + 下流側Pt/アルミナ(NO_x 還元触

媒) (特開平5-76776号)あるいは(5)上流側Pt, RhまたはPd/アルミナ(NO酸化触媒)+下流側Cu/ゼオライト(NO₂還元触媒) (特開平5-96132号)等の二段組み合わせ触媒である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来方法はいずれも問題があった。すなわち(1)の三元触媒法では、過剰酸素雰囲気でのNO_xの浄化効率が著しく低く、

(2)のアンモニア還元法では、有毒ガスのアンモニアを使用するため設備面の問題があった。また、NO_x選択還元触媒の(1)は、NO_xの浄化が起こる有効温度域が350℃以上と比較的高く、かつ水分含有排気ガス中では650℃以上で急激な熱劣化が起こり、(2)のタイプの触媒は200℃～300℃の比較的低温度でNO_xの転化が起こる有効温度域が狭く、かつNO_xの部分還元生成物として相当量のN₂Oが副生する等の問題があり、いずれも実用化には問題があった。また、従来のNO_x分解触媒の①は、300℃～500℃で活性があると考えながら水分(H₂O)や酸素(O₂)共存下では失活し、②や③は活性温度域が700℃～800℃と高すぎる等の問題があり、実用性は低かった。

【0007】また、従来の多段階組み合わせ触媒法(1)～(5)も原理的にはそのNO_x除去性能をNO_xのH₂Cによる選択還元能に依存しているため、還元剤としてのCO、HCまたは/およびH₂をある程度排気ガス中に残さざるを得ず、COおよび/またはHCの完全酸化能が不十分であった。これらの方法では、近将来予想される現状より一層厳しい排気ガス規制(例えば、米国カリフォルニア州のULEVにおけるHC規制値)を達成できない可能性が高い。また、(3)および(4)においてはN₂O副生の問題があった。本発明は上記従来方法の課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、炭化水素を含む還元性成分と化学量論量より過剰の酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスに対して、200℃～500℃までの広い温度範囲で高い脱硝性能を有し、200℃以上で十分高いHCおよびCOの浄化性能を有し、かつ、N₂Oを副生させない排気ガスの新規で効率的な浄化用連結触媒及び浄化方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】炭化水素を含む還元性成分と該還元性成分全てを完全酸化するに要する化学量論量より過剰の酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスの浄化方法における上記課題を解決する手段は、該排気ガスの流れに沿って少なくとも前後2つの触媒帯域を設け、上流側の第一の帯域でHCの完全酸化能の高いHC酸化触媒と接触させ、次いでその下流側の第二の帯域で、第一の帯域の入り口ガスより低い濃度のHC共存下もしくはHCの実質的不存在下でNO_xをN₂とO₂に分解させるNO_x分解触媒と接触させることによっても

たらされる。

【0009】本発明者らは、担持白金触媒上でのリーンバーンエンジン排気モデルガス中のHCによるNO_xの選択還元反応の挙動を調べるうちに、ある種の担持白金触媒においては従来の常識とは逆に、HC濃度が低いほどNO_x転化率が高くなること、さらにその極限としてHC濃度が0に於いてNO_x転化率が最大となること、しかもHC=0においては、N₂Oがほとんど全く副生しないことを見いだした。この知見に基づいて、高いCOおよびHC除去率、高いNO_x除去率および低いN₂O、発生率とを両立させ得る過剰酸素含有排気ガスの浄化方法を検討し、本発明をなすに至った。なお、本明細書において、HCの完全酸化反応とはHCとO₂とから、CO₂とH₂Oのみが生ずる反応を意味し、アルコールやアルデヒド、ケトン、CO等を生ずる部分酸化反応と区別する。本発明の排気ガス浄化用の触媒は、炭化水素を含む還元性成分と該還元性成分全てを完全酸化するに要する化学量論量より過剰の酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスの浄化用連結触媒であって、該排気ガスの流れの中の第一の帯域に炭化水素の完全酸化活性の高い炭化水素酸化触媒を配置し、次いでその下流側の第二の帯域に窒素酸化物を窒素と酸素とに分解させるNO_x分解触媒を配置してなることを特徴とするものである。本発明の排気ガス浄化用連結触媒及びその浄化方法において、排気ガス流れの上流側の第一の帯域に置かれる触媒は、炭化水素のCO₂とH₂Oへの完全酸化能が高い触媒であれば、特に限定されない。第一の帯域の触媒の炭化水素完全酸化能が低いと、相当量のHCが酸化されずに残ったり、あるいはHCの部分酸化生成物のCOが発生したりすると共に、これらの還元性成分が下流の第二の帯域に置かれるNO_x分解触媒の活性と選択性に悪影響を与えるので好ましくない。特に、本発明の好ましい実施態様として、第二の帯域の触媒に担持白金触媒を用いた場合、過剰酸素含有ガスに相当量のHCが残っているとHCによるNO_xのN₂Oへの部分還元が主反応となるので好ましくない。

【0010】排気ガス中のCOはHCの部分酸化の中間体であり、一般にHCの完全酸化能が高い触媒は必然的にCOのCO₂への酸化をも促進する。特に過剰酸素の共存する排気ガスに対してはHC酸化活性の高い触媒は必然的にCO酸化活性も高い。このような第一の帯域のHC酸化触媒はNO転化活性の低いものであることが好ましい。過剰酸素共存下、NOはO₂と反応して2NO₂に酸化されるか、または共存するHCによって部分還元されてN₂Oが発生しやすい。NO₂はNOより人体に与える毒性が高く、またN₂OはNOよりも分解されにくいので、第一の帯域の触媒は、NOのNO₂への酸化も、NOのHCによるN₂Oへの還元もできるだけ起こりにくい触媒であることが好ましい。

【0011】このようなCO、HCの完全酸化活性を排

気ガスのできるだけ広い温度範囲において発揮させるためには低温活性の優れた触媒であることが好ましい。さらに、本発明の方法をリーンバーンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関の排気ガスの浄化に適用する場合、COとHCの除去率を将来の規制値がクリアできるレベルまで高めるためには、第一の帯域の触媒の置かれる位置は排気マニホールド付近にならざるを得ず、従って、第一の帯域の触媒は900℃程度までの高温耐熱性をもち合わせ持つことが好ましい。このようなHC酸化触媒として、各種の担持貴金属触媒が用いられるが、耐火性の多孔質担体に、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムからなる群（以下白金族元素という）から選ばれ、少なくとも1種を担持してなる触媒が好ましい。上記貴金属を単独で用いる担持触媒でも、担体の種類と担持方法の組み合わせを種々工夫することによって、HCの完全酸化能を高めNO転化活性を抑制することにより、第一の帯域の触媒として用いることができる。本発明の別の態様として、耐火性の多孔質金属酸化物担体に、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムからなる群から選ばれ、少なくとも1種と金とを共存担持してなる触媒が、HCの高い完全酸化能を維持しながらNO転化活性を抑制する点でさらに好ましい。

【0012】これらの担持貴金属触媒の担体としては、耐火性の無機担体、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、シリコアルミノホスフェート、ジルコアルミノホスフェート、シリコンカーバイド等常用の担体が使用できるが、なかでも活性アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ等の耐火性の多孔質金属酸化物担体が好ましい。第一の帯域の触媒の貴金属元素の担持量は特に限定されないが、触媒全重量に対して通常0.1～5.0重量%、好ましくは0.5～2.0重量%である。多成分系の担持貴金属触媒の場合は、貴金属の合計担持量が0.1～5.0重量%、好ましくは0.5～2.0重量%である。担持量が少なすぎると、HCの酸化活性が不十分となり、担持量が多すぎると貴金属の分散度が低下するためHCの酸化反応のライトオフ温度が高温化し、HC転化率も低下し、またNO転化反応の関与が増大する傾向にあるので、好ましくない。白金族元素と金とが共存担持される触媒の場合、白金族元素と金との担持量は重量比で5:1～100:1が好ましい。金の担持量が多すぎるとHCの酸化活性が阻害され、逆に金の担持量が少なすぎるとNO転化活性に対する抑制効果が発揮されない。

【0013】これらの触媒はそれ自体を一定の形状に成形して用いても良いし、また予め成形された耐火性支持基質の表面に被覆して用いることもできる。触媒と排気ガスの接触面積を増やし、かつ圧力損失を低くできる点で、排気ガス流れに沿って多数の貫通孔を有し、コーゼライト、ムライト、シリコンカーバイド等の耐火性セ

ラミックスやステンレス鋼等の素材からなるハニカム形状の一体構造体支持基質に上記触媒を被覆したものが特に好ましい。本発明の排気ガス浄化方法において、排気ガス流れの上流側第一の帯域においてCOおよびHCの完全酸化を受けた後のガスが次に接触する第二の帯域の触媒は、HCの低められた濃度で、あるいは実質上HC不存在下で、しかも過剰酸素共存下で、NO_xの接触分解を促進する触媒ならば、特に限定されない。このような、過剰酸素共存下でのNO_x接触分解触媒としては、例えば、白金、ロジウム、イリジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種を耐火性無機担体に担持した触媒が挙げられる。ここでも、用いる担体と活性金属の担持方法と組のみ合わせで、NO_x接触分解活性を高める工夫がなされて良い。なかでも白金を、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ・アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持した触媒が好ましい。

【0014】貴金属元素の担持量は特に限定されないが、触媒全重量に対して、通常0.5～15重量%、好ましくは3～10重量%である。貴金属担持量が少なすぎるとHO₂分解活性が不十分となり、多すぎると担持量の増加に見合ったNO_x分解活性の向上が得られなくコストの点から、いずれも好ましくない。第二の帯域の触媒として特に好ましいのは、白金を活性アルミナ担体に3重量%～10重量%担持した触媒である。ところが、このような担持貴金属触媒、特に担持白金触媒に接触するガス中に、HCがNO_xに対し相対的に十分な量存在すると、HCによるNO_x・Oの還元が起ころじ、NOの発生が優勢となる。しかし、HC濃度をNO_xに対して十分低めた状態で、あるいは実質的にHCが存在しない状態で上記触媒と触媒入りロス温度200℃～500℃の温度域で接触させると、HCによるNO_xの還元よりもNO_xの分解反応が優先して起こりになる。

【0015】このようなNO_x分解反応を優勢にするためのガス中の全HC濃度（HCのメタン換算濃度）対NO_x濃度の比（THC/NO_x）の上限は、ガスに含まれるHCの種類や反応条件に応じて決められて良いが、好ましくはTHC/NO_x比が1以下、さらに好ましくは0.3以下である。しかしながら本発明の方法はTHC/NO_xの上記範囲に限定されるものではなく、少なくとも第一の帯域の触媒入り口におけるHC濃度よりも低いHC濃度の排気ガスを第二の帯域の触媒に接触させさえすれば、第二の帯域の触媒のNO_x分解活性は、相対的に高められるので、本発明の方法の効果は発揮される。第二の帯域の触媒も、それ自体を一定の形状に成形して用いても良いし、また予め成形された耐火性支持基質の表面に被覆して用いても良い。触媒と排気ガスの接触面積を増やし、かつ圧力損失を低くできる点で、排気ガス流れに沿って多数の貫通孔を有し、コーゼライト、ムライト、シリコンカーバイド等の耐火性セラミッ

クスやステンレス鋼等の素材からなるハニカム形状の一体構造体支持基質に上記触媒を被覆したものが特に好ましい。

【0016】炭化水素を含む還元性成分と該還元性成分全てを完全酸化するに要する化学量論量より過剰の酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスに対する本発明の浄化方法は、該排気ガスを、その流れの中の第一の帯域で炭化水素の完全酸化能が高いH₂C酸化触媒と接触させ、次いでその下流側の第二の帯域でより低められた濃度のH₂C存在下もしくはH₂Cの実質的不存在下でNO_xを窒素に分解させるNO_x分解触媒と接触させる方法である。本発明の浄化方法によって、過剰酸素を含有する排気ガス中のCOおよびH₂Cは高い転化率で完全酸化され除去されと共に、N₂Oの副生をほとんど伴わないでNO_xは分解除去される。第一の帯域および第二の帯域の触媒の入り口ガス温度は、それぞれH₂CおよびCOの完全酸化が起こり、かつNO転化反応が抑制される温度域、およびNO_xの分解反応が効率的に起こる温度域であれば、特に限定されない。好ましい第一の帯域の触媒の入り口ガス温度は200℃以上700℃以下である。第一の帯域の触媒の入り口ガス温度が低く過ぎるとH₂Cの完全酸化活性が不十分となり、第二の帯域の触媒に供給される排気ガス中のH₂C濃度が相対的に高くなり第二の帯域の触媒によるNO_x分解反応の選択性が低下する。第一の帯域の触媒の入り口温度が余り高いと触媒活性成分の凝集（シタリング）が進み、H₂C酸化の高活性が維持されない。

【0017】第二の帯域の触媒の入り口ガス温度は、150℃～450℃が好ましく、200℃～400℃がさらに好ましい。低過ぎるとNO_xの分解反応が起こら

ず、高すぎるとNO_x除去率は低下する。一般に、排気ガスは触媒層における反応熱による発熱の影響を除けば、下流ほど放冷されるので第二の帯域の触媒の入り口ガス温度を第一の帯域の触媒のそれより低くすることは可能である。第一の帯域の触媒の直後に第二の帯域の触媒を設置しても良いし、第一の帯域の触媒と第二の帯域の触媒の間に一定の距離を置いて良い。要は、排気ガスの流れの中でそれぞれの触媒の性能が最大限に発揮されるような設置位置が、設置スペースとの兼ね合いにおいて選択されて良い。本発明の排気ガス浄化方法において、排気ガスを第一の帯域の触媒および第二の帯域の触媒と接触させるガス空間速度は、特に限定されないが、通常それぞれ5,000/h_r～200,000/h_rの範囲であり、とりわけ第一の帯域の触媒は30,000/h_r～150,000/h_r、第二の帯域の触媒は10,000～100,000/h_rの範囲が好ましい。ガス空間速度が小さすぎると相対的に大容量の触媒が必要となり好ましくない。他方、ガス空間速度が大きすぎると第一の帯域の触媒のH₂Cのライトオフ温度が高温側にシフトし、H₂C転化率も低下し、また第二の帯域の触媒のNO_x転化率も低下するので好ましくない。第一の帯域の触媒と第二の帯域の触媒との空間速度の比S_{V1}/S_{V2}も特に限定されないが、好ましくは1.0>(S_{V1}/S_{V2})>0.1、さらに好ましくは3>(S_{V1}/S_{V2})>0.5である。

【0018】本発明の明細書では、NO_x浄化率およびN₂O生成率を以下のように定義する。

【0019】

【数1】

触媒層入り口NO_x濃度－触媒層出口NO_x濃度

$$\text{NO}_x \text{ 転化率} = \frac{\text{触媒層入り口NO}_x \text{ 濃度} - \text{触媒層出口NO}_x \text{ 濃度}}{\text{触媒層入り口NO}_x \text{ 濃度}} \times 100\%$$

触媒層入り口NO_x濃度

【数2】

2×触媒層出口N₂O濃度

$$\text{N}_2\text{O 生成率} = \frac{2 \times \text{触媒層出口N}_2\text{O 濃度}}{\text{触媒層入り口NO}_x \text{ 濃度}} \times 100\%$$

触媒層入り口NO_x濃度

【0021】

NO_x 浄化率＝NO_x 転化率－N₂O 生成率

【0022】一般に、希薄空燃費の内燃機関の排気ガス中には、3～15%のO₂と数百～数千ppmのNO_xと共に、数百～数千ppmのCOおよび数百～数千ppmのH₂Cが含まれ、これが第一の帯域のH₂C酸化触媒と、第一の帯域の触媒の入り口温度200℃～700℃までの温度範囲で接触し、次いで第二の帯域のNO_x分解触媒と第二の帯域の触媒の入り口温度150℃～450

℃の温度範囲で接触することによって、全体として、95%～99.5%もの高いCOおよびH₂C転化率と30%～70%のNO_x除去率が達成される。第一の帯域の酸化触媒はH₂Cの完全酸化触媒であるのでCO、H₂Cの浄化率を既存の三元触媒法並みかそれ以上まで高めることができ、また高温耐熱性を向上させ易い。他方、第二の帯域のNO_x分解触媒は、第一の帯域の触媒を通過した後の排気ガスのようなH₂C等の還元剤の濃度が十分低下した状態あるいは実質上H₂Cが存在しない状態で高い

NO_x分解率を発揮する。かくして本発明の排気ガス浄化方法は、それぞれ異なったタイプの反応を促進する2種類の触媒の長所同士を組み合わせて利用する点で極めて合理的な方法であり、リーンバーンエンジンの排気ガスの浄化方法として実用的価値の高い方法である。

【0023】

【実施例】以下に参考例、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【参考例1】

Pt-Au担持アルミナ触媒(1)被覆ハニカムの製造

(a) BET比表面積150m²/g、平均粒子径30μmを有する活性アルミナ100gをミキサーに入れ攪拌しながら、白金1.0gを含む水酸化白金のアンモン水溶液25mlを少量ずつ滴下し均一に分散担持させた。次いで2.5%酢酸水溶液20mlを少量ずつ滴下し1%Pt担持アルミナ粉末を得た。得られた粉末を105℃、16時間乾燥後電気炉に入れ真空中500℃、2時間焼成した。次いで、金0.1gを含む塩化金酸の脱イオン水溶液を上記と同様に、吸手法で担持させ焼成後、700℃、2時間水素気流中で還元処理し、1%Pt-0.1%Au/Al₂O₃触媒(1)を得た。

(b) (a)で得られた触媒粉末(1)100gとアルミナ粉(アルミナ分20重量%)12.5g、脱イオン水25gとをボールミルポットに仕込み16時間混練し、スラリーを得た。このスラリーに市販の400セルのコーズエリートハニカムから取り抜いた直径2.54センチメートル、長さ6.35センチメートルのコアピースを浸漬し、引き上げ後、余分のスラリーをエアブローで除去し乾燥後500℃で30分焼成し、ハニカム1L(リットル)当たりドライ換算で100grの固形分を被覆した触媒(1)被覆ハニカムを得た。

【0024】【参考例2】

Pd-Au担持アルミナ触媒(2)被覆ハニカムの製造

炭酸ソーダ1.5gを脱イオン水3Lに加え攪拌溶解し、これに参考例1(a)において使用したのと同じ活性アルミナ100gを加え均一スラリーとした。次いで、Pd1.02gを含む塩化パラジウム酸ソーダとAu0.1gを含む塩化金酸との混合脱イオン水溶液100mlを30分でスラリーに滴下し、次いでスラリーの液温を55℃に昇温し、3.0%硫酸ソーダ水溶液5.5gの脱イオン水溶液120mlを滴下、滴下終了後さらに55℃に1時間保持した後放冷し、濾過洗浄後、ケークを105℃で乾燥し、1%Pd-0.1%Au/Al₂O₃触媒(2)を得た。これを参考例1(b)と同様に処理して触媒(2)被覆ハニカムを得た。

【0025】【参考例3】

Pt-Rh担持アルミナ触媒(3)被覆ハニカムの製造

参考例1で用いたのと同じ活性アルミナ100gをミキサーに入れ、攪拌しながら、白金1.7gを含む水酸化白

金のアンモン水溶液25mlを少量ずつ滴下し、次いでRh0.34gを含む硝酸ロジウム水溶液15mlを滴下した後2.5%酢酸8.3mlを少量ずつ滴下、乾燥して、1.7%Pt-0.34%Rh担持アルミナ粉末(Pt/Rh重量比=5/1)触媒(3)を調製した。これを参考例1(b)と同様にハニカムにコートして乾燥後、真空中で500℃で1時間焼成して、触媒(3)被覆ハニカムを得た。

【0026】【参考例4】

Pt担持アルミナ触媒(4)被覆ハニカムの製造

脱イオン水2Lに水酢酸1.88mlを加え、参考例1(a)で用いたのと同じ活性アルミナ100gを入れ攪拌しながら白金5.26gを含む水酸化白金のアンモン水溶液100mlを30分間で滴下した。滴下終了後、液温を室温から95℃まで1時間で昇温し95℃に保持しながら触媒1.22mlの脱イオン水125mlを30分で滴下、さらに95℃に30分保持後放冷し、スラリーを濾過洗浄した。得られたケークを105℃で16時間乾燥して5%Pt/Al₂O₃触媒(4)を得た。これを参考例1(b)と同様にハニカムにコートして乾燥後、真空中700℃で2時間焼成して、触媒(4)被覆ハニカムを得た。

【0027】【比較例1】

H₂C酸化触媒(1)のみによるリーンバーンエンジン排気モデルガス処理

内径30mmのステンレス製反応管にPt-Au担持アルミナ触媒(1)被覆ハニカムを、側面にガラスウールを巻いてガス吹き抜けを防止して充填した。この反応管に、ガソリンリーンバーンエンジンの排気モデルガスとして、NO_x1,000ppm(以下、特に断らない限り、ガス成分濃度は、容積濃度で示す)、HCとしてプロピレン1,500ppm、CO1,000ppm、O₂7.5%、CO₂10%、H₂O10%および残部N₂からなる混合ガス(モデルガスG-1とする)を16.1L/minの流量(SV30,000/h)で流し、触媒層入りログス温度を100℃から500℃まで30℃/minの昇温速度で連続的に昇温させながら、触媒層出口ガスのNO_x、CO、HCおよびN₂Oの濃度をそれぞれNO_x計、CO計、HC計およびN₂O計で測定し、NO_x、COおよびHC転化率とN₂O生成率の触媒層入りログス温度に対する依存性(ライトオフ性能)を評価した。図1に、比較例1のモデルガス評価におけるNO_x、CO、HCおよびN₂Oのライトオフ性能を示す。触媒(1)は、CO、HCに対しては入りログス温度280℃以上で95%以上の高い転化率を示すが、NO_x転化率は100℃~500℃までの温度域に亘って7%以下であった。触媒(1)はCO、HCの完全酸化活性は高いがNO_xのH₂による還元はほとんど起こさず、従ってN₂Oの発生率は6%以下とほとんど無い触媒であることが判った。また、同

一モデルガス条件下別述NO計を用いてNOのライトオフ性能を評価したところ、図1のNO_xとほぼ同じNOのライトオフ曲線が得られた。すなわち触媒(1)によつてはNOはほとんどNO₂に酸化されなかった。

【0028】[比較例2]

HC酸化触媒(2)のみによるリーンバーンエンジン排気モデルガス処理

比較例1において、触媒(1)被覆ハニカムの代わりに触媒(2)被覆ハニカムを充填したこと以外は比較例1と同様にしてNO_x、CO、HCおよびN₂Oのライトオフ性能を評価した。結果を図2に示す。触媒(2)は、CO、HCに対しては触媒入り口温度220℃以上500℃まで98%以上の高い転化率を示すがNO_xに対しては100℃〜500℃までの転化率は11%以下でありNO_xを転化しないでCO、HCを高効率で酸化し、N₂Oの発生もほとんど無い触媒であることが判る。また、別途NO計を用いた評価によつて触媒(2)によつてもNOはほとんどNO₂に酸化されないことが判った。

【0029】[比較例3]

TWC(3)によるリーンバーンエンジン排気モデルガス処理

比較例1において、触媒(1)被覆ハニカムの代わりに触媒(3)被覆ハニカムを充填したこと以外は比較例1と同様にしてNO_x、CO、HCおよびN₂Oのライトオフ性能を評価した。結果を図3に示す。触媒(3)は、CO、HCに対しては250℃以上で95%以上の高い転化率を示すが、同時にNO_x転化反応も併発し、NO_x転化率は240℃付近で最大50%に達した。但し、N₂O生成率も最大38%に達し、転化NO_xの70〜80%近くがN₂Oに転化されており、また350℃以上の温度域では、NO_x除去率は著しく低かった。すなわち、従来のTWCのごとき単なる担持貴金属触媒では、CO、HCの酸化と同時にNOのHCによるN₂Oへの部分還元が起こり、全体としてNO_xの浄化性能が不十分であることが判った。

【0030】実施例1 NO_x分解触媒(4)によるリーンバーンエンジン排気モデルガス処理

比較例1において、触媒(1)被覆ハニカムの代わりに触媒(4)被覆ハニカムを用いて、モデルガスG-1の代わりにNO1,000ppm、HCとしてプロピレン0ppm、CO0ppm、O₂7.5%、CO₂10%、H₂O10%、および残部N₂とからなる混合ガス(モデルガスG-2)を用いた以外、比較例1と同様にしてNO_xの転化率とN₂Oの発生率の入り口ガス温度依存性を評価した。結果を図4に示す。触媒

(4)は、NO_xに対し280℃〜400℃の広い温度範囲で40%以上の良好な転化率を示し、この際N₂Oはほとんど全く生成せず、NO_xが効率よく無害化されている。モデルガスG-2は、モデルガスG-1からC

OとHCを完全酸化により除去したモデルガス系であり、

モデルガスG-1をHC酸化触媒(1)または

(2)に接触させた後の触媒出口ガスと見せるもので、本発明のNO_x分解触媒が、このようなHCの無い排気モデルガスに対して優れた脱硝性能を示すことが判る。

【0031】[比較例4]

NO_x分解触媒(4)によるリーンバーンエンジン排気モデルガス処理

比較例1において、リーンバーンエンジン排気モデルガスとしてG-1の代わりにNO1,000ppm、HCとしてプロピレン1,500ppm、CO0ppm、O₂7.5%、CO₂10%、H₂O10%、および残部N₂とからなる混合ガス(モデルガスG-3)を用いた以外、比較例1と同様にして、NO_x、HC転化率およびN₂O生成率の温度依存性を評価した。結果を図5に示す。実施例1においてはHCの無い系では優れたNO_x浄化性能を示した触媒(4)は、HCがNO_xに対して相当量存在する条件下では、転化NO_xの80%近くがN₂Oになった。HCの無い系ではNO_xの分解反応を主反応とする触媒(4)もHCの存在する系ではNO_xの分解よりもむしろNO_xのHによる還元が主反応となること、そして、このようなNO_xのHCによる還元反応ではNO_xは無害化されないことが判った。このようにCOが存在しなくともHCが存在すればN₂Oが生成することにより、前出の公知文献(特開平5-7737号)の教える前段にCO酸化触媒を置き後段にNO_x還元触媒を置く排気ガス処理方法では後段でのN₂O生成は抑制されないことが判った。

【0032】実施例2 (上流)HC酸化触媒(1)+(下流)NO_x分解触媒(4)によるリーンバーンエンジン排気モデルガス処理

比較例1において、触媒(1)被覆ハニカムのみの代わりに、反応管のガス流の上流側に触媒(1)被覆ハニカムを1/3の長さで切断したものを、次いでその下流側に触媒(4)被覆ハニカムを2/3の長さで切断したものを、それぞれ充填し、(1)の触媒層を通過したガスが(4)の触媒層に接触するようにしたこと以外は、比較例1と同様にして、下流の触媒層出口ガス中のNO_x、CO、HCおよびN₂Oを測定した。図6に、この連結触媒系によるNO_x、CO、HC転化率およびN₂O発生率の上流側触媒層の入り口ガス温度に対する依存性を示す。CO、HCは280℃以上で95%以上の高い転化率を示すとともにNO_xも250℃〜400℃までの比較的広い温度範囲に亘って30%以上の良好なNO_x転化率を示した。しかも100℃〜500℃の全温度範囲に亘ってN₂O発生率は5%以下であった。実施例2と比較例4とを比較すると、触媒ガスの上流側にHC酸化触媒を置いたことのNO_x浄化性能に与える効果が明らかである。また比較例1と実施例2とを比較す

ると下流側に NO_x 分解触媒を置いたことの NO_x 浄化性能に与える効果も明らかである。

【0033】実施例3 (上流)HC酸化触媒(2) + (下流) NO_x 分解触媒(4)によるリーンバーンエンジン排気モデルガス処理

実施例2において、上流側の触媒(1)被覆ハニカムの代わりに、触媒(2)被覆ハニカムを用いた以外は、実施例2と同様にして、連結触媒系による排気モデルガスG-1に対する浄化性能を評価した。図7に、この連結触媒系による NO_x 、CO、HC転化率および N_2O 発生率の上流側触媒層入り口ガス温度依存性を示す。CO、HCは250℃以上で97%以上の高い転化率を示すとともに NO_x も220℃～380℃までの広い温度範囲に亘って30%以上の良好な NO_x 転化率を示した。しかも100℃～500℃の全温度範囲に亘って N_2O 発生率は5%以下であった。実施例3と比較例4とを比較すると、排気ガスの上流側にHC酸化触媒を置いたことの NO_x 浄化性能に与える効果が明らかである。また比較例2と実施例3とを比較すると下流側に NO_x 分解触媒を置いたことの NO_x 浄化性能に与える効果も明らかである。

【0034】

【発明の効果】本発明の方法によれば、過剰酸素が共存

する排気ガスに対して、COおよびHCの高い転化率と NO_x の良好な浄化率とを兼ね備え、しかも、 N_2O の発生しない排気ガス浄化方法が提供される。しかも、従来のCuイオン交換ゼオライト触媒等、耐熱性、耐久性の不十分な触媒を使用しないため、耐熱性、長期信頼性にも優れた排気ガス浄化方法が提供される。

【0035】

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1の方法によるリーンバーンエンジン排気モデルガスの浄化性能を示すグラフである。

【図2】比較例2の方法によるリーンバーンエンジン排気モデルガスの浄化性能を示すグラフである。

【図3】比較例3の方法によるリーンバーンエンジン排気モデルガスの浄化性能を示すグラフである。

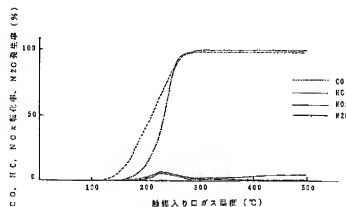
【図4】本発明の実施例1の方法によるリーンバーンエンジン排気モデルガスの浄化性能を示すグラフである。

【図5】比較例4の方法によるリーンバーンエンジン排気モデルガスの浄化性能を示すグラフである。

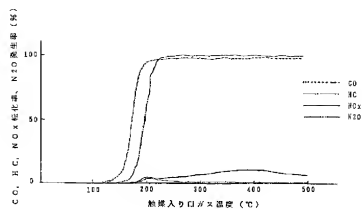
【図6】本発明の実施例2の方法によるリーンバーンエンジン排気モデルガスの浄化性能を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例3の方法によるリーンバーンエンジン排気モデルガスの浄化性能を示すグラフである。

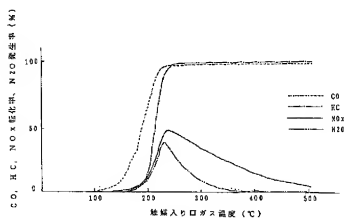
【図1】



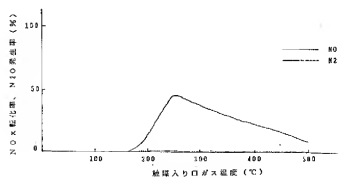
【図2】



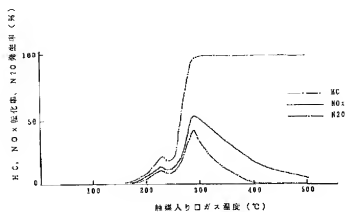
【図3】



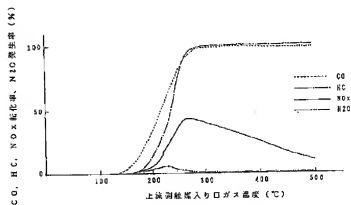
【図4】



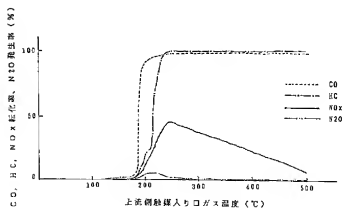
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

B 0 1 J 23/42

23/46

F 0 1 N 3/28

識別記号 片内整理番号

Z A B A

Z A B

3 1 1 A

Z A B

3 0 1 B

F I

技術表示箇所